

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001795

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-092308
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

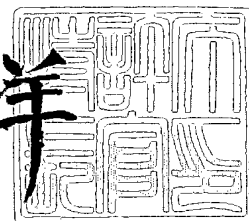
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 9 2 3 0 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 2 3 0 8]

出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 CN04-0249
【提出日】 平成16年 3月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 63/00
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 10番24号 東洋紡績株式会社 ポリマー
 開発センター内
 【氏名】 蔭山 勝彦
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 船城 健一
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 10番24号 東洋紡績株式会社 ポリマー
 開発センター内
 【氏名】 渕上 正樹
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 10番24号 東洋紡績株式会社 ポリマー
 開発センター内
 【氏名】 中川 悟
【発明者】
 【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 10番24号 東洋紡績株式会社 ポリマー
 開発センター内
 【氏名】 片寄 一夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
 【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種からなる重縮合触媒の存在下で製造したポリエステルにおいて、本文中で記載した方法で定量されるポリエステルに不溶なアルミニウム系異物が 3 5 0 0 p p m 以下であることを特徴とするポリエステル。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリエステルからなる中空成型体。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のポリエステルからなる繊維。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のポリエステルからなるフィルム。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエステルならびにポリエステル成型体

【技術分野】

【0001】

本発明はゲルマニウム、アンチモンおよびチタン系化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重縮合触媒を用いたポリエステルに関するものであり、さらに詳しくは重縮合触媒起因の異物含有量の少ないポリエステル、ポリエステル製品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用、磁気テープ用、光学用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において使用されている。特に、PETなどの飽和ポリエステルからなるボトルは、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れるため、ジュース、炭酸飲料、清涼飲料などの飲料充填用容器および目薬、化粧品などの容器として広く使用されている。

【0003】

代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、例えばPETの場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化反応もしくはエステル交換反応によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートなどのオリゴマー混合物を製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて液相重縮合させ製造されている。

【0004】

従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重縮合触媒としては、アンチモンあるいはゲルマニウム化合物が広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重縮合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルの黒ずみや異物が発生し、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、中空の成形品等の原料とした場合には、透明性の優れた中空成形品を得ることが困難である。このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

【0005】

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有し、かつ上記の問題を有しないポリエステルの与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重縮合中に反応系から系外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重縮合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

【0006】

アンチモン系あるいはゲルマニウム系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは熔融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

【0007】

以上のような経緯で、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重縮合触媒であり、触媒活性に優れ、色調や熱安定性に優れかつ成形品の透明性に優れたポリエステルを与える重縮合触媒が望まれている。

【0008】

上記の要求に答える新規の重縮合触媒として、アルミニウム化合物とリン化合物とからなる触媒系が開示されており注目されている（例えば、特許文献1～4参照）。

【特許文献1】特開2001-131276号公報

【特許文献2】特開2001-163963号公報

【特許文献3】特開2001-163964号公報

【特許文献4】特開2002-220446号公報

【0009】

また、上記重縮合触媒系により、熱安定性に優れ、異物発生が少なく透明性の良好なポリエステルが得られることが開示されている（特許文献5参照）。

【特許文献5】特開2001-354759号公報

【0010】

上記重縮合触媒系で得られたポリエステルは、色調、透明性や熱安定性が良好であり、前記要求に答えるものである。しかし該方法で得られたポリエステルは、重縮合触媒の構成成分であるアルミニウム化合物の製造メーカーや生産ロット等の差異やポリエステルの製造条件によりポリエステルに不溶性の異物含有量が多くなることがあり、常に低いレベルで安定して得ることが出来ないという課題を有しており、超微細繊維、光学用の高透明なフィルムあるいは超高透明な成型体等において十分に満足するレベルに到達しておらずその改善が強く囑望されていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は従来技術の課題を背景になされたもので、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とするアルミニウム化合物とリン化合物とからなる重縮合触媒で得たポリエステルに関して、該重縮合触媒の主金属元素であるアルミニウム起因のポリエステルに対して不溶性の異物が少なく、超微細繊維、光学用の高透明なフィルムあるいは超高透明な成型体等の分野においてその特徴を発揮することができるポリエステル、ポリエステル製品を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。即ち本発明は、アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる重縮合触媒の存在下で製造したポリエステルにおいて、本文中で記載した方法で定量されるポリエステルに不溶なアルミニウム系異物が3500ppm以下であることを特徴とするポリエステルである。また、本発明はその成型体である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によるポリエステルは、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分としたアルミニウム化合物とリン化合物とからなる重縮合触媒で得たポリエステルに関して、該重縮合触媒系で得られたポリエステルの特徴である色調や耐熱性等の各種安定性を有するうえに、該重縮合触媒の主金属元素であるアルミニウム起因のポリエステルに対して不溶性の異物が少ないという特徴を有している。従って、本発明のポリエステルは、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用、磁気テープ用および光学用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において好適に使用することができる。特に、本発明のポリエステルは重縮合触媒起因の異物含有量が少ないという特徴を有しているので超微細繊維、光学用の高透明なフィルムあるいは超高透明な成型体等の分野においてその特徴を発揮することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体とジオールおよび／またはそのエステル形成性誘導体とから成るものをいう。

【0015】

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0016】

これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2, 6-ナフタレンジカルボン酸が、得られるポリエステルの物性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

【0017】

これらジカルボン酸以外にも少量であれば多価カルボン酸を併用しても良い。該多価カルボン酸としては、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0018】

グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

【0019】

これらのグリコールのうちエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。

【0020】

これらグリコール以外にも少量であれば多価アルコールを併用しても良い。該多価アルコ

ールとしては、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0021】

また、ヒドロキシカルボン酸を併用しても良い。該ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0022】

また、環状エステルの併用も許容される。該環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0023】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらの化合物のアルキルエステルやヒドロキシルアルキルエステル等が挙げられる。

【0024】

ジオールのエステル形成性誘導体としては、ジオールの酢酸等の低級脂肪族カルボン酸とのエステルが挙げられる。

【0025】

本発明のポリエステルとしてはPET、PBT、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、PEN、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重縮合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重縮合体が特に好ましい。共重縮合体としてはエチレンテレフタレート単位を50モル%以上よりなるものが好ましく、70モル%以上がより好ましい。

【0026】

本発明のポリエステルは、上記構造を有し、かつアルミニウム化合物とリン化合物とからなる重縮合触媒を用いて製造されたポリエステルに関するものである。

【0027】

本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウム化合物は限定されないが、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムn-プロポキサイド、アルミニウムi-iso-プロポキサイド、アルミニウムn-ブトキサイド、アルミニウムt-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジiso-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物及びこれらの部分加水分解物、アルミニウムのアルコキサイドやアルミニウムキレート化合物とヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、酸化アルミニウム、超微粒子酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、アルミニウムとチタンやケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩及びキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

【0028】

これらのアルミニウム化合物の中でも、アルミニウム含有量が高い酢酸アルミニウム、

塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムが好ましく、さらに溶解度の観点から酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムが好ましい。さらに、装置を腐食しない観点から、酢酸アルミニウムの使用がとくに好ましい。

【0029】

ここで、水酸化塩化アルミニウムは一般にポリ塩化アルミニウムや塩基性塩化アルミニウムなどとも呼ばれるものの総称であり、水道用に使われるものなどが使用できる。これらは、例えば一般構造式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ (ただし $1 \leq n \leq 5$) で表される。これらの中でも、装置を腐食しない観点から塩素含有量の少ないものが好ましい。

【0030】

上記の酢酸アルミニウムは、塩基性酢酸アルミニウム、トリ酢酸アルミニウム、酢酸アルミニウム溶液などに代表される酢酸のアルミニウム塩の構造を有するものの総称であり、これらの中でも、溶解性および溶液の安定性の観点から、塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの中でも、モノ酢酸アルミニウム、ジ酢酸アルミニウム、あるいはこれらがホウ酸で安定化されたものが好ましい。ホウ酸で安定化されたものを用いる場合、塩基性酢酸アルミニウムに対して等モル以下の量のホウ酸で安定化されたものを用いることが好ましく、とくに $1/2 \sim 1/3$ モル量のホウ酸で安定化された塩基性酢酸アルミニウムの使用が好ましい。塩基性酢酸アルミニウムの安定剤としては、ホウ酸以外に尿素、チオ尿素などが挙げられる。

【0031】

上記のアルミニウム化合物はスラリー状あるいは溶液状で添加するのが好ましい。溶液状で添加するのが触媒活性や得られるポリエステルの品質の観点から好ましい。

【0032】

以下にアルミニウム化合物の溶解方法を例示する。

(1) 塩基性酢酸アルミニウムの水溶液の調製例

塩基性酢酸アルミニウムに水を加え 50°C 以下で3時間以上攪拌する。攪拌時間は、6時間以上であることが更に好ましい。その後、 60°C 以上で数時間以上攪拌を行う。この場合の温度は、 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。攪拌時間は、1時間以上であることが好ましい。水溶液の濃度は、 $10\text{ g/l} \sim 30\text{ g/l}$ が好ましく、とくに $15\text{ g/l} \sim 20\text{ g/l}$ が好ましい。

【0033】

(2) 塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例

上記の水溶液に対してエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で $0.5 \sim 5$ 倍量が好ましい。より好ましくは $1 \sim 3$ 倍量である。該溶液を数時間常温で攪拌することで均一な水/エチレングリコール混合溶液を得る。その後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は 80°C 以上が好ましく、 200°C 以下が好ましい。より好ましくは $90 \sim 150^\circ\text{C}$ で数時間攪拌して水を留去することが好ましい。また留去の際に系を減圧にしても良い。減圧にすることで、より低温で迅速にエチレングリコールを留去することができる。つまり減圧下では 80°C 以下でも留去が可能となり、系に与える熱履歴をより少なくすることができる。

【0034】

(3) 乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製例

乳酸アルミニウムの水溶液を調製する。調製は室温下でも加熱下でもよいが室温下が好ましい。水溶液の濃度は $20\text{ g/l} \sim 100\text{ g/l}$ が好ましく、 $50 \sim 80\text{ g/l}$ が特に好ましい。該水溶液にエチレングリコールを加える。エチレングリコールの添加量は水溶液に対して容量比で $1 \sim 5$ 倍量が好ましい。より好ましくは $2 \sim 3$ 倍量である。該溶液を常温で攪拌し均一な水/エチレングリコール混合溶液を得た後、該溶液を加熱し、水を留去することでエチレングリコール溶液を得ることができる。温度は 80°C 以上が好ましく、 120°C 以下が好ましい。より好ましくは $90 \sim 110^\circ\text{C}$ で数時間攪拌して水を留去することが好ましい。

【0035】

本発明のアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001～0.05モル%が好ましく、更に好ましくは0.005～0.03モル%である。使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重縮合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

【0036】

本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、特に限定はされないが、リン酸ならびにトリメチルリン酸、トリエチルリン酸、フェニルリン酸、トリフェニルリン酸等のリン酸エステル、亜リン酸ならびにトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

【0037】

本発明の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、特に限定はされないが、リン酸ならびにトリメチルリン酸、トリエチルリン酸、フェニルリン酸、トリフェニルリン酸等のリン酸エステル、亜リン酸ならびにトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

【0038】

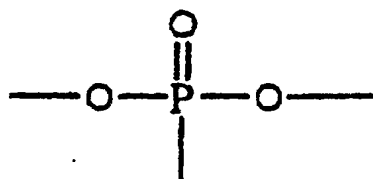
本発明のより好ましいリン化合物は、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。これらのリン化合物を用いることで触媒活性の向上効果が見られるとともに、ポリエステルの熱安定性等の物性が改善する効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0039】

本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(化1)～(化6)で表される構造を有する化合物のことを言う。

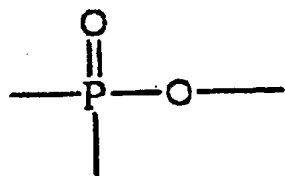
【0040】

【化1】



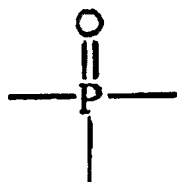
【0041】

【化2】



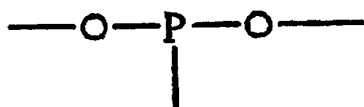
【0042】

【化3】



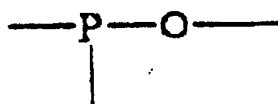
【0043】

【化4】



【0044】

【化5】



【0045】

【化6】



【0046】

本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げら

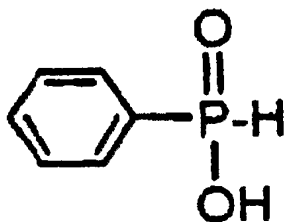
れる。本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

【0047】

ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式(化7)～(化12)で表される化合物が好ましい。

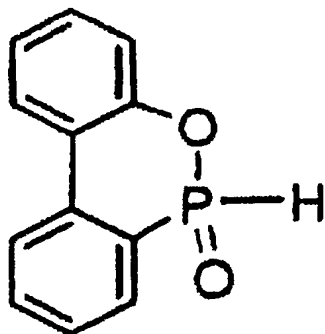
【0048】

【化7】



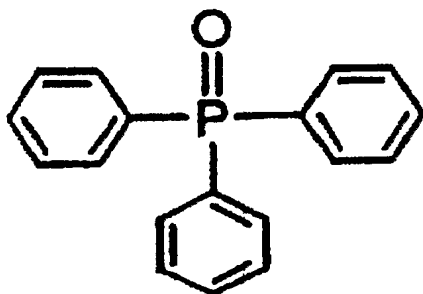
【0049】

【化8】



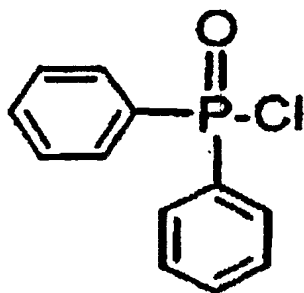
【0050】

【化9】



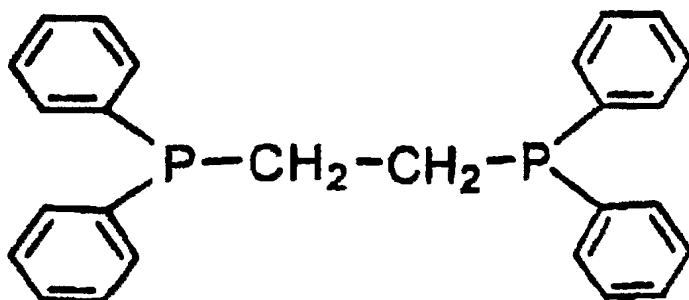
【0051】

【化10】



【0052】

【化11】



【0053】

【化12】



【0054】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0055】

また、本発明のリン化合物としては、下記一般式(化13)～(化15)で表される化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

【0056】

【化13】



【0057】

【化 14】



【0058】

【化 15】



【0059】

(式(化13)～(化15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0060】

本発明のリン化合物としては、上記式(化13)～(化15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

【0061】

本発明のリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

【0062】

上記したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物がとくに好ましい。リンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると本発明の課題であるポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

【0063】

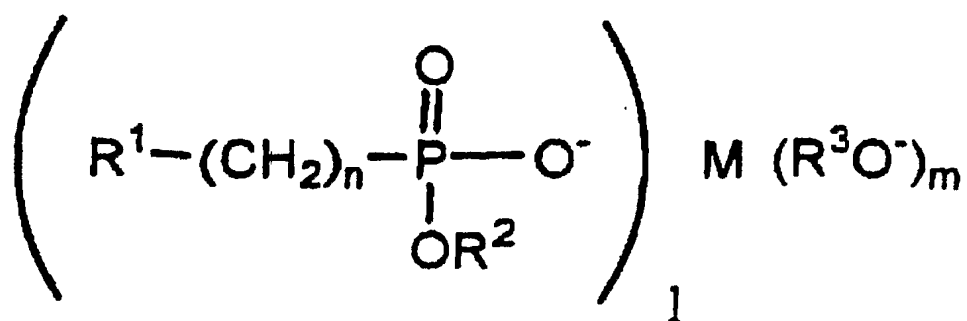
また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

【0064】

本発明のリンの金属塩化合物としては、下記一般式(化16)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0065】

【化16】



【0066】

(式(化16)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 1 は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $1+m$ は4以下である。 M は $(1+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0067】

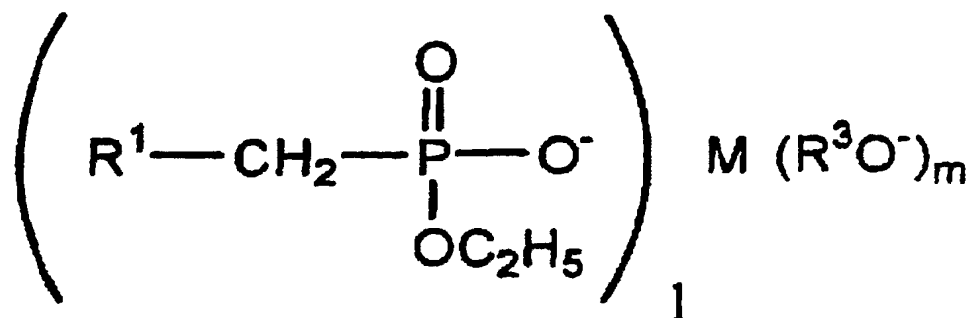
上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0068】

上記一般式(化16)で表される化合物の中でも、下記一般式(化17)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0069】

【化17】



【0070】

(式(化17)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 1 は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $1+m$ は4以下である。 M は $(1+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基は

シキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

【0071】

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0072】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0073】

上記式(化17)の中でも、Mが、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

【0074】

本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

【0075】

上記したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物がとくに好ましい。これらのリン化合物を含有することでポリエステルの物性改善効果がとくに高まることに加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が大きく見られる。

P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内にP-OHを少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P-OH結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0076】

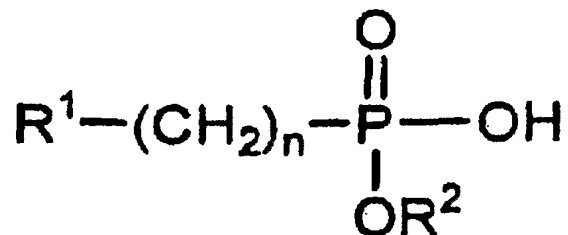
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0077】

本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(化18)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0078】

【化18】



【0079】

(式(化18)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0080】

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

【0081】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0082】

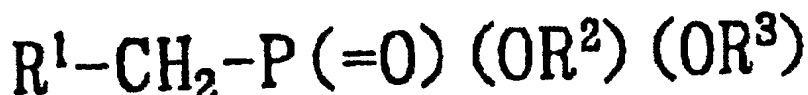
本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

【0083】

本発明の好ましいリン化合物としては、化学式(化19)であらわされるリン化合物が挙げられる。

【0084】

【化19】



【0085】

(式(化19)中、 R^1 は炭素数1～49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基

またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数 1 ~ 49 の炭化水素基を表し、 R^2 , R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ~ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1 ~ 50 の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0086】

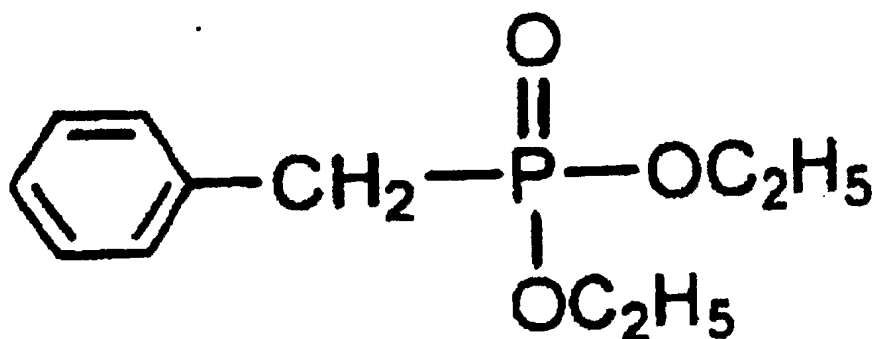
また、更に好ましくは、化学式 (化19) 中の R^1 , R^2 , R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

【0087】

これらのリン化合物の具体例を以下に示す。

【0088】

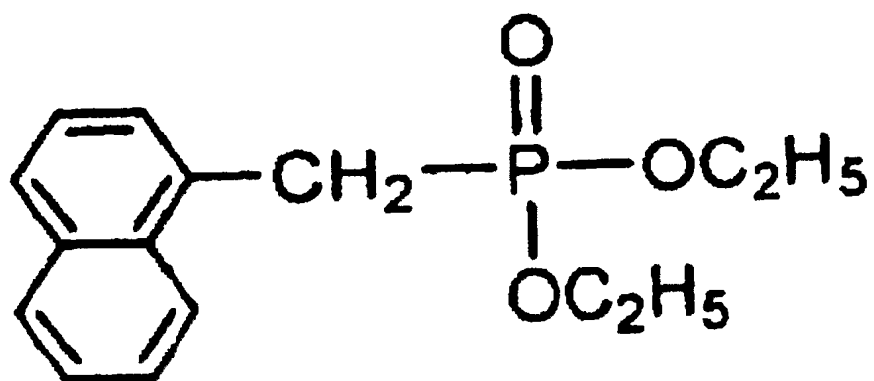
【化20】



BPAD

【0089】

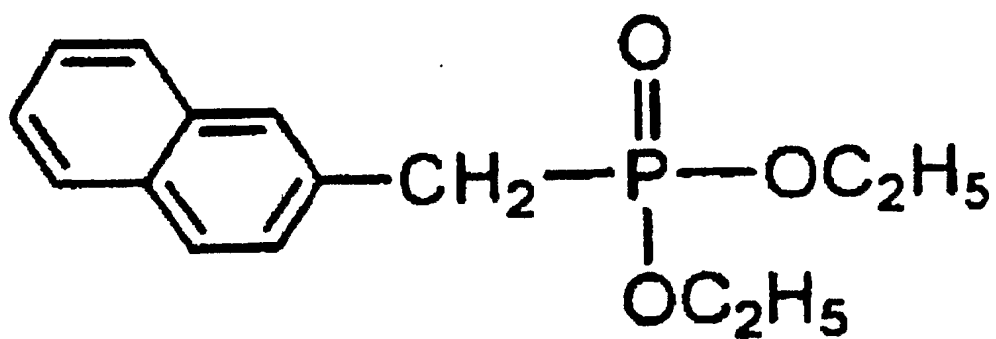
【化 2 1】



NMPA

【0090】

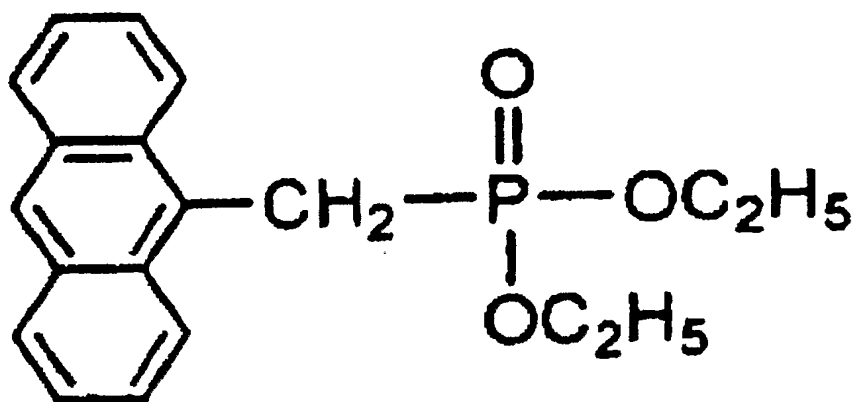
【化 2 2】



2-NMPA

【0091】

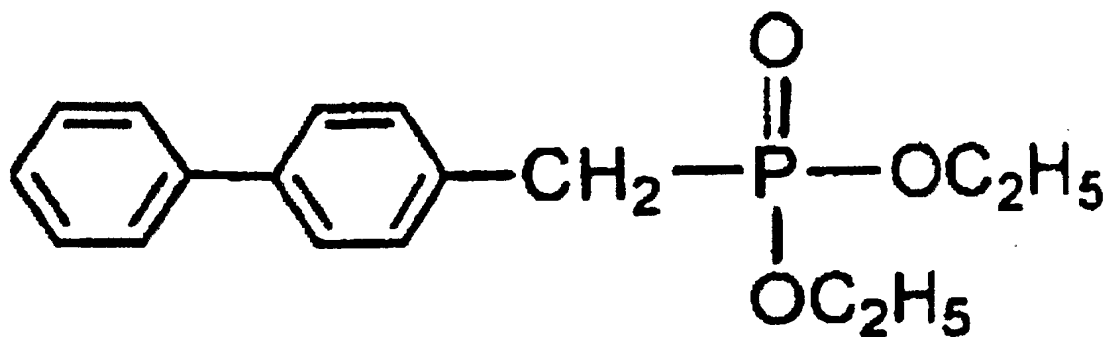
【化 23】



AMPA

【0092】

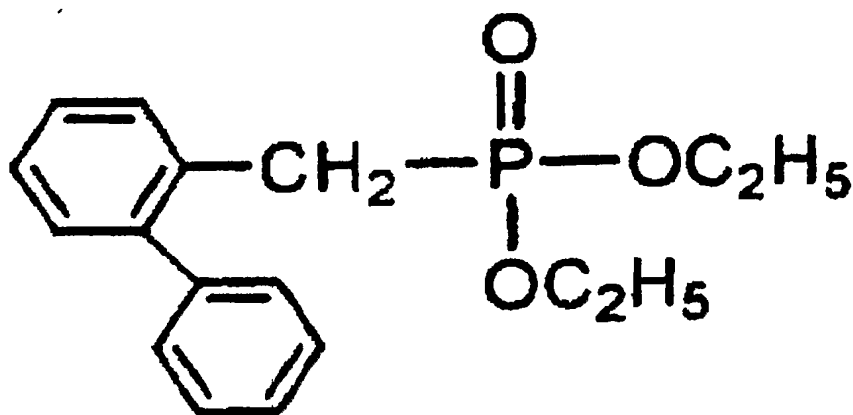
【化 24】



4PBPADE

【0093】

【化 25】



2PBPADE

【0094】

また、本発明のリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいため効果が大きく好ましい。

【0095】

本発明のリン化合物は、フェノール部を同一分子内に有するリン化合物であることが好ましい。フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を含有することでポリエステルの物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることで触媒活性を高める効果がより大きく、従ってポリエステルの生産性に優れる。

【0096】

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0097】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式（化 26）～（化 28）で表される化合物が好ましい。

【0098】

【化 26】



【0099】

【化27】



【0100】

【化28】



【0101】

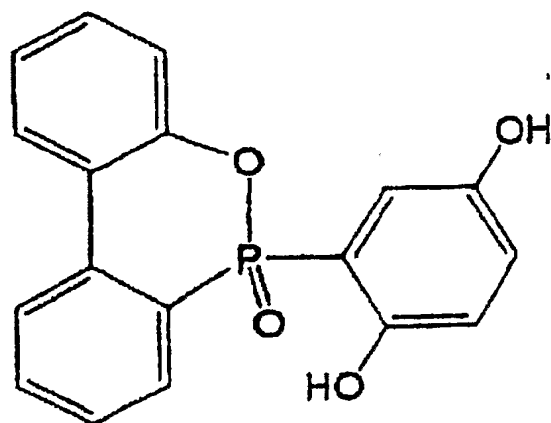
(式(化26)～(化28)中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 , R^5 , R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 , R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。)

【0102】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(化29)～(化32)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(化31)で表される化合物およびp-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

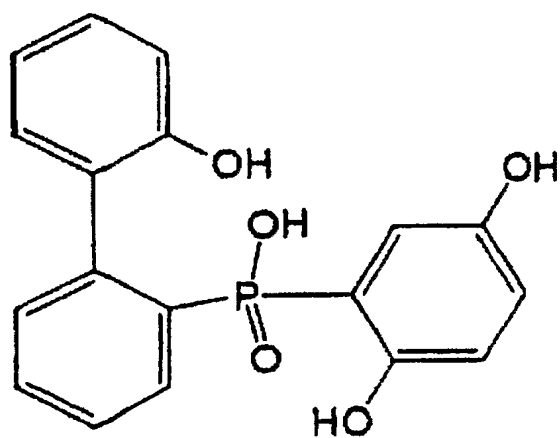
【0103】

【化 29】



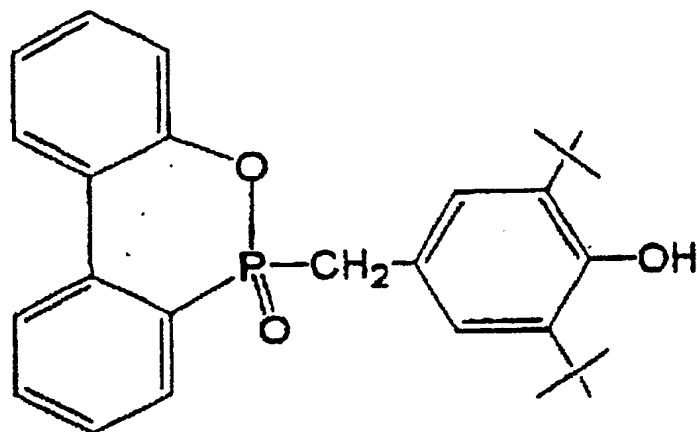
【0104】

【化 30】



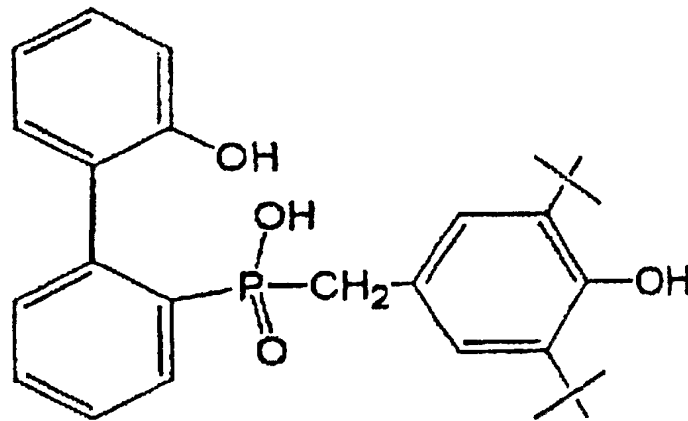
【0105】

【化 31】



【0106】

【化32】



【0107】

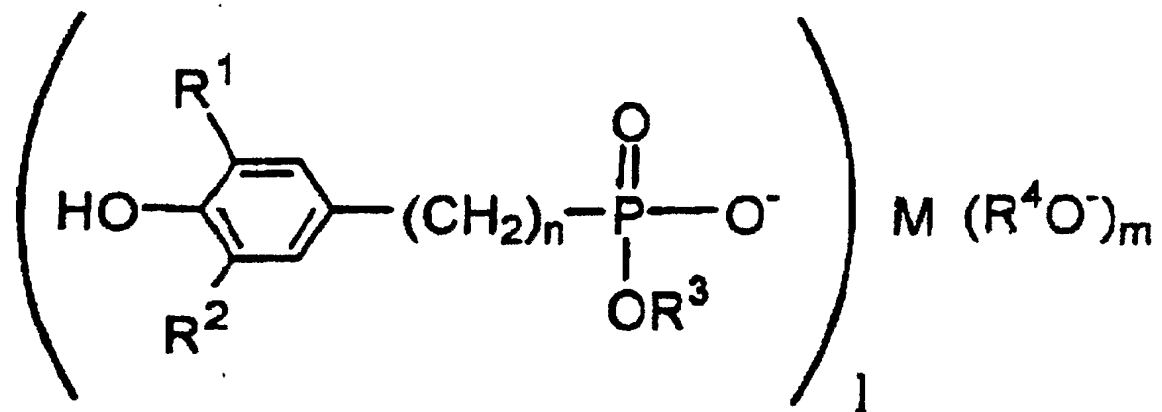
上記の式(化31)にて示される化合物としては、SANKO-220(三光株式会社製)があり、使用可能である。

【0108】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化33)で表される特定のリンの金属塩化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

【0109】

【化33】



【0110】

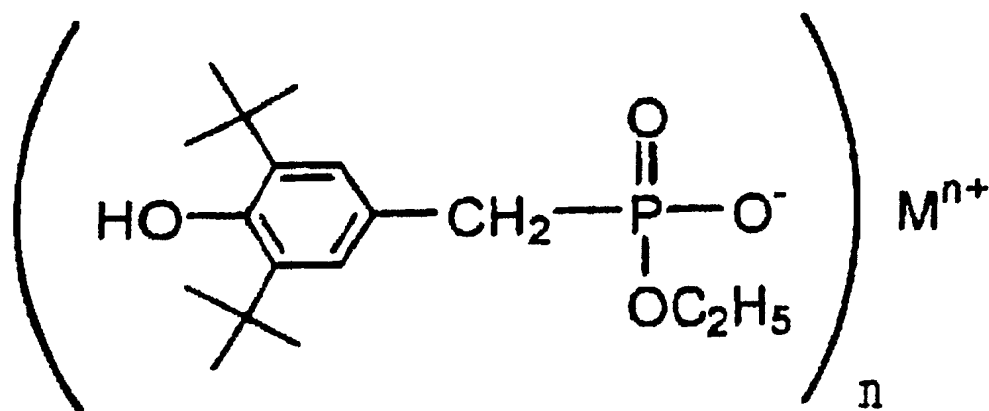
(式(化33)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 R^4O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。1は1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、1+mは4以下である。Mは(1+m)価の金属カチオンを表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0111】

これらの中でも、下記一般式(化34)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

【0112】

【化 3 4】



【0113】

(式(化34)中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。 n は1, 2, 3または4を表す。)

【0114】

上記式(化33)または(化34)の中でも、 M が、 Li 、 Na 、 K 、 Be 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Mn 、 Ni 、 Cu 、 Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 Li 、 Na 、 Mg がとくに好ましい。

【0115】

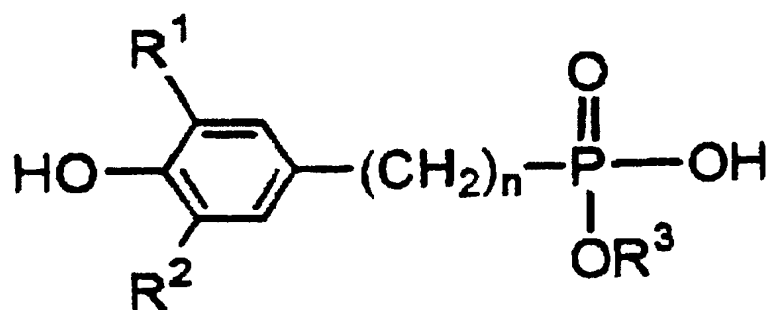
本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

【0116】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化35)で表される $\text{P}-\text{OH}$ 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

【0117】

【化35】



【0118】

(式(化35)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。

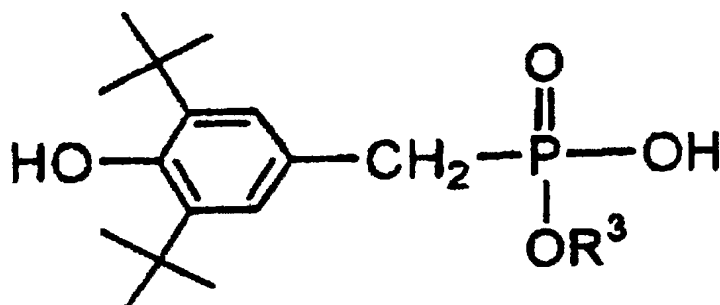
炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0119】

これらの中でも、下記一般式(化36)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

【0120】

【化36】



【0121】

(式(化36)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0122】

上記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 tert -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

【0123】

本発明の $\text{P}-\text{OH}$ 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3, 5-ジ- tert -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3, 5-ジ- tert -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3, 5-ジ- tert -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3, 5-ジ- tert -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3, 5-ジ- tert -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3, 5-ジ- tert -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3, 5-ジ- tert -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3, 5-ジ- tert -ブチル-4-ヒドロキシ

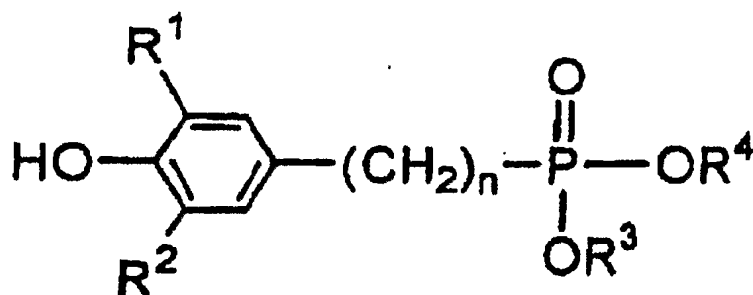
シベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

【0124】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式（化37）で表される特定のリン化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物が好ましい。

【0125】

【化37】



【0126】

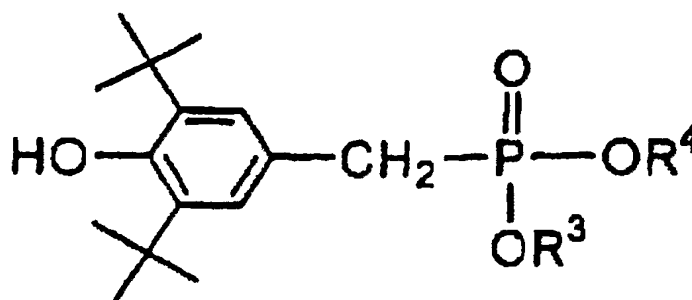
（上記式（化37）中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

【0127】

上記一般式（化37）の中でも、下記一般式（化38）で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が高く好ましい。

【0128】

【化38】



【0129】

（上記式（化38）中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

【0130】

上記の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

【0131】

本発明の特定のリン化合物としては、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベ

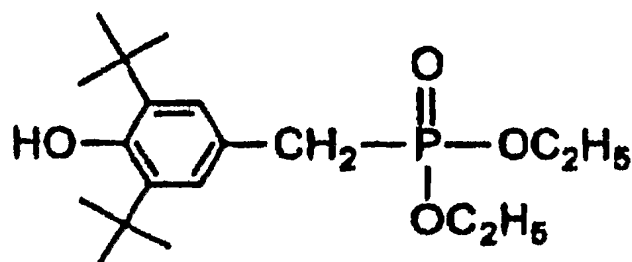
ンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

【0132】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、本発明でとくに望ましい化合物は、化学式(化39)、(化40)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

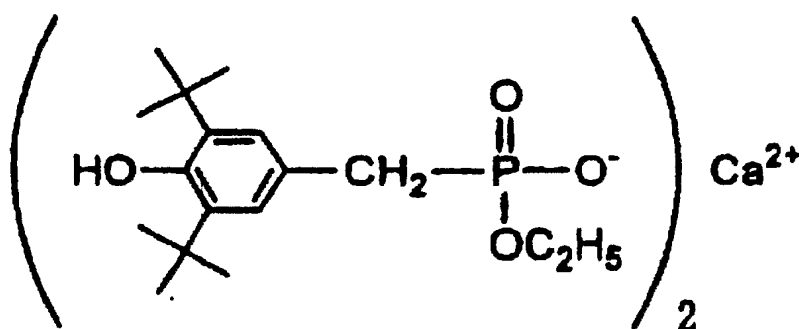
【0133】

【化39】



【0134】

【化40】



【0135】

上記の化学式(化39)にて示される化合物としては、Irganox 1222 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、また化学式(化40)にて示される化合物としてはIrganox 1425 (チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

【0136】

本発明においては、上記リン化合物が、予め水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれた少なくとも1種の溶媒中で加熱処理されたものを用いることが好ましい実施態様である。該処理により前記のアルミニウムやアルミニウム化合物に上記のリン化合物を併用することによる重縮合触媒活性が向上すると共に、該重縮合触媒起因の異物形成性が低下する。

【0137】

リン化合物を予め加熱処理する時に使用する溶媒としては、水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であれば限定されず任意であるが、リン化合物を溶解する溶媒を用いることが好ましい。アルキレングリコールとしては、エチレングリコール等の目的とするポリエステルの構成成分であるグリコールを用いることが好まし

い。溶媒中での加熱処理は、リン化合物を溶解してから行うのが好ましいが、完全に溶解していなくてもよい。また、加熱処理の後に、化合物がもとの構造を保持している必要はなく、加熱処理による変性で溶媒に対する溶解性が向上するものであっても構わない。

【0138】

加熱処理の温度は特に限定はされないが、20～250℃の範囲であることが好ましい。より好ましくは、100～200℃の範囲である。温度の上限は、用いる溶媒の沸点付近とすることが好ましい。加熱時間は、温度等の条件によっても異なるが、溶媒の沸点付近の温度だと1分～50時間の範囲であることが好ましく、より好ましくは30分～10時間、さらに好ましくは1～5時間の範囲である。加熱処理の系の圧力は常圧、もしくはそれ以上あるいは以下であってもよく特に限定されない。溶液の濃度は、リン化合物として1～500g/lであることが好ましく、より好ましくは5～300g/l、さらに好ましくは10～100g/lである。加熱処理は窒素等の不活性気体の雰囲気下で行うことが好ましい。加熱後の溶液もしくはスラリーの保管温度は特に限定はされないが、0℃～100℃の範囲であることが好ましく、20℃～60℃の範囲であることがより好ましい。溶液の保管は窒素等の不活性気体の雰囲気下で行うことが好ましい。

【0139】

リン化合物を予め溶媒中で加熱処理する際に、本発明のアルミニウムまたはその化合物を共存してもよい。また、リン化合物を予め溶媒中で加熱処理したものに、本発明のアルミニウムまたはその化合物を粉状、溶液状、あるいはスラリー状として添加してもよい。さらに、添加後の溶液またはスラリーを加熱処理してもよい。これらの操作で得られた溶液もしくはスラリーを本発明の重縮合触媒として用いることが可能である。請求項2に記載のごとく95質量%以上がグリコール成分よりなる溶媒に溶解あるいは分散して添加するのが好ましい。

【0140】

本発明におけるリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさらに好ましい。

【0141】

本発明においては、上記のアルミニウムもしくはその化合物とリン化合物を併用すれば実用性の高い重縮合触媒活性を発現することができるが、さらに少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

【0142】

アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときは得られるポリエステルの耐加水分解性が低下すると共にアルカリ金属化合物に起因する異物量が多くなり、繊維に使用したときには製糸性や糸物性が、またフィルムに使用したときはフィルム物性などが悪化する。またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとするとき得られたポリエステルの熱安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなり、耐加水分解性も低下する。

【0143】

アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M(モル%)は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは 5×10^{-6} ～0.05モル%であり、さらに好ましくは 1×10^{-5} ～0.03モル%であり、特に好ましくは、

$1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量 M が 0.1 モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、並びに耐加水分解性の低下が製品加工上問題となる場合が発生する。 M が 1×10^{-6} 未満では、添加してもその効果が明確ではない。

【0144】

本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選択される少なくとも1種であることが好ましく、このうち Li 、 Na 、 Mg ないしその化合物から選択される少なくとも1種の使用がより好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、 i -s-o-プロポキシ、 n -ブトキシ、 t -e-r-t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

【0145】

これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、及び酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

【0146】

本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物などの他の重縮合触媒を、これらの成分の添加が前記のようなポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有効であり、好ましい。

【0147】

アンチモン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として 50 ppm 以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は、 30 ppm 以下である。アンチモンの添加量を 50 ppm 以上にすると、金属アンチモンの析出が起り、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

【0148】

ゲルマニウム化合物は、重合して得られるポリエステルに対してゲルマニウム原子として 20 ppm 以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は 10 ppm 以下である。ゲルマニウムの添加量を 20 ppm 以上にすると、コスト的に不利になるため好

ましくない。

【0149】

チタン化合物は、重合して得られるポリエステルに対してチタン原子として5ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましい添加量は3ppm以下であり、さらに好ましくは1ppm以下である。チタンの添加量を5ppm以上にすると、得られるポリエステルの着色が顕著になり、さらに熱安定性が顕著に低下するため好ましくない。

【0150】

本発明において使用可能なアンチモン化合物としては、特に限定はされないが、好適な化合物として三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、特に三酸化アンチモンの使用が好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、特に限定はされないが、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、特に二酸化ゲルマニウムが好ましい。二酸化ゲルマニウムとしては結晶性のものと非晶性のものの両方が使用できる。

【0151】

本発明において使用可能なチタン化合物としては特に限定はされないが、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、蔞酸チタン酸リチウム、蔞酸チタン酸カリウム、蔞酸チタン酸アンモニウム、酸化チタン、チタンとケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステル、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとリン化合物からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルと少なくとも2個のヒドロキシ基を有する多価アルコール、2-ヒドロキシカルボン酸および塩基からなる反応生成物などが挙げられ、このうちチタンとケイ素の複合酸化物、チタンとマグネシウムの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物が好ましい。

【0152】

またスズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好ましい。

【0153】

本発明のポリエステルには、色調改善等の目的でコバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加することが好ましい態様である。より好ましくは5ppm以下であり、さらに好ましくは3ppm以下である。コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物等が挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水和物が好ましい。

【0154】

本発明のポリエステルの色調を改善するために、コバルト化合物以外の色調改善剤を用いることも好ましい態様である。色調改善剤とは添加することで色調を変化させる物質のことをいう。本発明の色調改善剤としては特に限定はされないが、無機および有機の顔料、染料、蛍光増白剤などが好ましい。

【0155】

顔料または染料を使用する場合、使用量が増えると、結果重縮合体の明るさが低下するという問題が発生する。そのため多くの用途で許容できなくなるという問題が発生する。

そのため顔料および染料の総使用量は得られるポリエステルに対して 20 ppm 以下であることが好ましく、より好ましくは 10 ppm 以下、さらに好ましくは 5 ppm 以下である。かかる領域では重縮合体の明るさを低下させることなく着色を効果的に消去できる。

【0156】

さらに蛍光増白剤を単独もしくは他の色調改善剤と併用して用いると、色調が良好になり、例えば使用する顔料または染料の量が少なくてよいので好ましい。蛍光増白剤は一般に用いられている物を 1 種だけ使用してもよくもしくは 2 種以上を併用してもよい。添加量は得られるポリエステルに対して 50 ppm 以下であることが好ましく、5 ~ 25 ppm であることがさらに好ましい。

【0157】

本発明の無機顔料としては、色調を変化できるものであれば特に規定はされないが、例えば二酸化チタン、カーボンブラック、鉄黒、ニッケルチタンイエロー、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、黄鉛、クロムチタンイエロー、亜鉛フェライト顔料、弁柄、カドミウムレッド、モリブデンレッド、酸化クロム、スピネルグリーン、クロムオレンジ、カドミウムオレンジ、群青、紺青、コバルトブルー、などが挙げられる。このうち酸化クロム、群青、紺青、コバルトブルーが好ましく、群青、コバルトブルーがさらに好ましい。またこれら無機顔料の一種もしくは二種以上を必要に応じて組み合わせ使用しても良い。

【0158】

本発明の有機顔料および染料としては、色調を変化できるものであれば規定はされないが、例えばカラーインデックスで表示されている Pigment Red 5, 22, 23, 31, 38, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52, 53:1, 57:1, 122, 123, 144, 146, 151, 166, 170, 177, 178, 179, 187, 202, 207, 209, 213, 214, 220, 221, 247, 254, 255, 263, 272、Pigment Orange 13, 16, 31, 36, 43, 61, 64, 71、Pigment Brown 23、Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 17, 55, 73, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 128, 130, 133, 136, 138, 147, 150, 151, 154, 180, 181, 183, 190, 191, 191:1, 199、Pigment Green 7, 36、Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15.4, 15:6, 29, 60, 64, 68、Pigment Violet 19, 23, 37, 44、Solvent Red 52, 117, 135, 169, 176、Disperse Red 5、Solvent Orange 63, 67, 68, 72, 78、Solvent Yellow 98, 103, 105, 113, 116、Disperse Yellow 54, 64, 160、Solvent Green 3, 20, 26、Solvent Blue 35, 45, 78, 90, 94, 95, 104, 122, 132、Solvent Violet 31、などが挙げられる。またその他のアンスラキノ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、キノフタロン系、ペリレン系、ペリノン系、ベンズイミダゾロン系、ジアリライド系、バット系、インジゴ系、キノフタロン系、ジケトピロロピロール系、アントラピロリドン系の染料／顔料等を挙げることができる。

【0159】

このうち Pigment Red 187, 263、Pigment Blue 15:1, 15:3, 29, 60、Pigment Violet 19、Solvent Red 135、Solvent Blue 45, 90, 104, 122、およびアンスラキノ系とフタロシアニン系の染料／顔料が好ましい。さらにアンスラキノ系とフタロシアニン系の染料／顔料は特に好ましい。

【0160】

選択される顔料および／または染料は下記の条件を満たす物が好ましい。まず顔料および染料は最大限の安全性をもたらすために重縮合体から非抽出性であること。また日光に対しておよび広範囲の温度および湿度条件に対して安定であること。さらにポリエステル製造の間に遭遇する極めて高い温度の結果として昇華や、色相の変化を生じないことである。更にこの顔料および染料はポリエステルポリマーの物理的性質に悪影響を及ぼさないものが好ましい。

【0161】

これらの条件を満たす顔料および／または染料でポリエステルの色調を改善するものであれば特に限定されないが、例えば特表2000-511211ではある種の青色1, 4-ビス(2, 6-ジアルキルアニリノ)アントラキノンを主に用い赤色アンスラキノンおよびアントラピリドン(3H-ジベンゾ[f,i,j]イソキノリン-2, 7-ジオン)化合物を色相に応じて組み合わせた色調改善剤などが例示されており、これらを用いることができる。これらの染料は適当な色特性を有し、熱、光、湿度および種々の環境要因に対して安定であると共に重縮合の合間にポリエステルポリマー構造中に含ませることができ、公知の有機染料で遭遇する問題の多くを克服する。またUV光、高温、解糖および加水分解に対して安定である。更に青色成分および赤色成分の量は、着色度の異なったポリエステルに有効に働くように、必要に応じて変化させることができる。

【0162】

本発明の蛍光増白剤としては一般に用いられているものを単独もしくは組み合わせて使用しても良い。例えばベンゾオキサゾリン系蛍光増白剤、好ましくはチバ・スペシャルティケミカルズ社製のUVITEX OB、UVITEX OB-P、UVITEX OB-ONE、クラリアント社製のHOSTALUX KSや、特開平10-1563に記載のものなどが好ましく使用できる。

【0163】

以上の色調改善剤は無彩色の色相を達成するため、その種類や添加比などを任意に組み合わせ使用することができる。また、色調改善剤の添加時期は重縮合のどの段階であってもよく、重縮合反応終了後であっても構わなく、重縮合反応終了後から成形時までのどの段階であってもかまわない。また添加方法は重縮合中であれば粉末や、ポリエステルのモノマーの1つに溶解させて添加することが好ましい。さらに重縮合反応終了後では粉末やマスターバッチとして添加することが好ましい。

【0164】

また顔料等の分散性に問題が生じる場合は、必要に応じて分散剤を使用すると好ましい場合がある。分散剤は顔料の分散を助けるものであれば特に規定はされないが、例えばN, N'-エチレンビスミリスチン酸アミド、N, N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-メチレンビスミリスチン酸アミド、N, N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-メチレンビスオレイン酸アミドなどのN, N'-アルキレンビス脂肪酸アミドなどがある。その中でもN, N'-メチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。添加量に関しては性能にも左右されるが、顔料に対して10~200質量%、好ましくは40~150質量%添加するのが良い。

【0165】

本発明においては、以下に示す評価法で評価されるポリエステルに不溶なアルミニウム系異物が3500ppm以下であることが必要である。

[ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物評価法]

溶融重縮合上がりのポリエステルペレット30gおよびパラクロロフェノール/テトラクロロエタン(3/1:重量比)混合溶液300mlを攪拌機付き丸底フラスコに投入し、該ペレットを混合溶液に100~105℃、2時間で攪拌・溶解する。該溶液を室温になるまで放冷し、直径47mm/孔径1.0μmのポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルター(Advantec社製PTFEメンブレンフィルター、品名:T100A047A)を用い、全量を0.15MPaの加圧下で異物を濾別する。有効濾過直径は37.5mmとした。濾過終了後、引き続き300mlのクロロホルムを用い洗浄し、

次いで、30℃で一昼夜減圧乾燥する。該メンブレンフィルターの濾過面を走査型蛍光X線分析装置（RIGAKU社製、ZSX100e、Rh管球4.0kW）でアルミニウム元素量を定量した。定量はメンブレンフィルターの中心部直径30mmの部分について行なう。なお、該蛍光X線分析法の検量線はアルミニウム元素含有量が既知のポリエチレンテレフタレート樹脂を用いて求め、見掛けのアルミニウム元素量をppmで表示する。測定はX線出力50kV-70mAで分光結晶としてペンタエリスリトール、検出器としてPC（プロポーショナルカウンター）を用い、PHA（波高分析器）100-300の条件でAl-K α 線強度を測定することにより実施する。検量線用ポリエチレンテレフタレート樹脂中のアルミニウム元素量は、高周波誘導結合プラズマ発光分析法で定量する。

【0166】

本発明においては、上記評価法で測定されたポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量は2500ppm以下が好ましい。1500ppm以下がより好ましい。ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量が3500ppmを超えた場合は、該ポリエステルに不溶性の微細な異物が原因となり、例えばフィルムやボトル等の成型体として成型した場合に、該成型体のヘーズが悪化するの好ましくない。また、重縮合工程や成型工程でのポリエステルの濾過時のフィルター詰まりが多くなるという課題にも繋がる。

【0167】

上記評価法で測定されたポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量は、あくまでも換算値であり、上記評価に用いたポリエステルの全量に対する含有量ではppbレベルの極微量となる。この極微量の異物量により成型体の透明性が悪化するの、上記評価法で測定されるポリエステルに不溶なアルミニウム系異物は、ポリエステルに対する親和性が低いために、成型時の成型応力によりポリエステルとアルミニウム系異物の界面にボイドが形成されて、該ボイドにより光の散乱が起こり成型体の透明性が低下することが原因となっていると推定している。

【0168】

本発明において、上記のポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量を3500ppm以下にする方法は限定されないが、例えば、下記の方法が挙げられる。

(1) 前記した本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウム化合物の品質を最適化する。
例えば、アルミニウム化合物を水に溶解した時の不溶分量を特定化する、アルミニウム化合物の結晶化度を特定化する、アルミニウム化合物の結晶水量を特定化する等の方法が挙げられる。また、アルミニウム化合物の水等の溶媒に対する溶解性を向上する添加剤や、アルミニウム化合物の加水分解等に対する安定性を向上する化合物を併用する等も好ましい実施態様である。

例えば、アルミニウム化合物を水に溶解した時の不溶分量を特定する方法に関しては、下記に示す方法で測定したアルミニウム化合物の水に対する不溶分量がその尺度となる。

〔アルミニウム化合物の水に対する不溶分量測定法〕

200rpmで攪拌した室温の純水1500mlにアルミニウム化合物30gを添加し、室温で6時間攪拌を続ける。引き続き液温を95℃に加熱し、同温度で更に3時間攪拌を続行しアルミニウム化合物を溶解させる。得られた溶液を室温になるまで放冷し、孔径0.2 μ mのセルロースアセテート製のメンブレンフィルター（Advantec社製セルロースアセテートタイプメンブレンフィルター、品名：C020A047A）で濾過し、50mlの純水で洗浄する。得られた不溶分を濾過したフィルターを60℃の真空乾燥器で12時間乾燥し不溶分重量（W）を求める。アルミニウム化合物の水に対する不溶分量は下記式で算出する。アルミニウム化合物が水溶液の場合は、水溶液の一部を採取し、該水溶液を蒸発乾固することにより水溶液中の固形分を測定し、該固形分をアルミニウム化合物重量として水溶液中のアルミニウム化合物濃度を求め、水溶液中のアルミニウム化合物量が30gとなる量の水溶液を濾過することにより求める。該水溶液の場合は、水溶液中のアルミニウム化合物濃度が2質量%より濃い場合は、2質量%になるように純水を加

えアルミニウム希釈して濾過を行った。該希釈は上記の固形アルミニウム化合物の溶解と同じ条件で行う。なお、上記操作はクリーンベンチ中で実施する。

水に対する不溶分量 (ppm) = $[W \text{ (mg)} / 30000 \text{ (mg)}] \times 10^6$

上記方法で測定される水に対する不溶分量が700ppm以下のものを用いることが好ましい実施態様である。ただし、以下に示すような実施態様を最適化することにより、該水に対する不溶分量が700ppmを超えたアルミニウム化合物を用いても、ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物量を3500ppm以下にすることも可能となるので、本範囲に限定はされない。

(2) 前記した本発明の重縮合触媒を構成するもう一つの構成成分であるリン化合物の構造を最適化したり、アルミニウム化合物とリン化合物とを事前に反応させたりする。

(3) 上記のアルミニウム化合物やリン化合物のポリエステルの製造工程での添加時期や添加方法等を最適化する。

【0169】

本発明によるポリエステルの製造は、触媒として本発明のポリエステル重縮合触媒を用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重縮合成分を直接反応させて水を留去してエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重縮合成分を反応させてメチルアルコールを留去してエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらに必要に応じて極限粘度を増大させる為に固相重縮合を行ってもよい。固相重縮合前の結晶化促進のため、溶融重縮合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

【0170】

前記溶融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、エステル化反応、あるいはエステル交換反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。溶融重縮合反応も1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重縮合反応は、溶融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。溶融重縮合と固相重縮合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【0171】

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応及びエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重縮合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、溶融重縮合のみならず固相重縮合や溶液重縮合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

【0172】

本発明の触媒は、重縮合反応の任意の段階、例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前及び反応途中の任意の段階もしくは重縮合反応の開始直前あるいは反応途中に反応系へ添加することができる。

【0173】

本発明のアルミニウム化合物の触媒溶液とその他の化合物とを予め混合した混合物として添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また本発明のアルミニウム化合物の触媒溶液とその他の化合物とを同じ添加時期に重縮合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。また、触媒の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

【0174】

本発明方法により得られたポリエステルを前述のごとく固相状態で減圧下あるいは不活

性ガス気流下でポリエステル樹脂を加熱し、さらに重縮合を進めたり、該ポリエステル樹脂中に含まれている環状3量体等のオリゴマーやアセトアルデヒド等の副生成物を除去する等の手段を取ることも何ら制約を受けない。また、例えば超臨界圧抽出法等の抽出法でポリエステル樹脂を精製し前記の副生成物等の不純物を除去する等の処理を行うことを取り入れても良い。

【0175】

本発明のポリエステル中には、他の任意の重縮合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系等の酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤が使用可能である。

【0176】

これらの添加剤は、ポリエステルの重縮合時もしくは重縮合後、あるいはポリエステル成形時の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは対象とするポリエステルの構造や得られるポリエステルの要求性能に応じてそれぞれ適宜選択すれば良い。

【0177】

本発明のポリエステル重縮合触媒を用いて重縮合したポリエステルは常法の熔融紡糸法により繊維を製造することが可能であり、紡糸・延伸を2ステップで行う方法及び1ステップで行う方法が採用できる。さらに、捲縮付与、熱セットやカット工程を備えたステープルの製造方法やモノフィラメントなど公知の繊維製造方法がすべて適用できるものである。

【0178】

また得られた繊維は異型断面糸、中空断面糸、複合繊維、原着糸等の種々繊維構造となすことができ、糸加工においても例えば混織、混紡、等の公知の手段を採用することができる。

【0179】

更に上記ポリエステル繊維は織編物或いは不織布、等の繊維構造体となすことができる。

【0180】

そして上記ポリエステル繊維は、衣料用繊維、カーテン、カーペット、ふとん綿、ファイバーフィル等に代表されるインテリア・寝装用繊維、タイヤコード、ロープ等の抗張力線、土木・建築資材、エアバッグ等の車輛用資材、等に代表される産業資材用繊維、各種織物、各種編物、ネット、短繊維不織布、長繊維不織布用、等の各種繊維用途に使用することができる。

【0181】

本発明のポリエステルは、中空成形体として好適に用いられる。

【0182】

中空成形体としては、ミネラルウォーター、ジュース、ワインやウイスキー等の飲料容器、哺乳瓶、瓶詰め食品容器、整髪料や化粧品等の容器、住居および食器用洗剤容器等が挙げられる。

【0183】

これらの中でも、ポリエステルの持つ衛生性及び強度、耐溶剤性を活かした耐圧容器、耐熱耐圧容器、耐アルコール容器として各種飲料用に特に好適である。中空成形体の製造は、熔融重縮合や固相重縮合によって得られたポリエステルチップを真空乾燥法等によって乾燥後、押し出し成型機や射出成型機等の成型機によって成形する方法や、熔融重縮合後の熔融体を熔融状態のまま成型機に導入して成形する直接成形方法により、有底の予備成形体を得る。さらに、この予備成形体を延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形、押出ブロー成形などのブロー成型法により最終的な中空成形体が得られる。もちろん、上記の押し出し成型機や射出成型機等の成型機によって得られた成形体を最終的な中空容器とすることもできる。

【0184】

このような中空成形体の製造の際には、製造工程で発生した廃棄樹脂や市場から回収されたポリエステル樹脂を混合することもできる。このようなリサイクル樹脂であっても、本発明のポリエステル樹脂は劣化が少なく、高品質の中空成型品を得ることができる。

【0185】

さらには、このような容器は、中間層にポリビニルアルコールやポリメタキシリレンジアミンアジペートなどのガスバリア性樹脂層、遮光性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。また、蒸着やCVD（ケミカルベーパーデポジット）等の方法を用いて、容器の内外をアルミニウムなどの金属やダイヤモンド状カーボンの層で被覆することも可能である。

【0186】

なお、中空成形体の口栓部等の結晶性を上げるため、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加することもできる。

【0187】

また、本発明のポリエステルは押し出し機からシート状物に押し出し、シートとすることもできる。このようなシートは、真空成形や圧空成形、型押し等により加工し、食品や雑貨用のトレイや容器、カップ、プリスターパック、電子部品のキャリアテープ、電子部品配送用トレイとして用いる。また、シートは各種カードとして利用することもできる。

【0188】

これら、シートの場合でも、上述のような中間層にガスバリア性樹脂層、遮光性樹脂層やリサイクルポリエステル層を設けた多層構造をとることも可能である。

【0189】

また、同様にリサイクル樹脂を混合することもできる。さらには、結晶性の耐熱性容器とすることを目的に、ポリエチレンを初めとする他の樹脂やタルク等の無機核剤を添加し、結晶性を高めることできる。

【0190】

本発明のポリエステル重縮合触媒を用いて重縮合したポリエステルは、フィルムに用いることができる。その方法は、ポリエステルの溶融押出しし、T-ダイスより冷却回転ロール上にシート状に成型し、未延伸シートを作成する。この際、例えば特公平6-39521号公報、特公平6-45175号公報に記載の技術を適用することにより、高速製膜性が可能となる。また、複数の押出し機を用い、コア層、スキン層に各種機能を分担させ、共押出し法により積層フィルムとしても良い。

【0191】

本発明のポリエステル重縮合触媒を用いて重縮合したポリエステルは、配向ポリエステルフィルムに用いることができる。配向ポリエステルフィルムは、公知の方法を用いて、ポリエステルのガラス転移温度以上結晶化温度未満で、少なくとも一軸方向に1.1～6倍に延伸することにより得ることができる。

【0192】

例えば、二軸配向ポリエステルフィルムを製造する場合、縦方向または横方向に一軸延伸を行い、次いで直交方向に延伸する逐次二軸延伸方法、縦方向及び横方向に同時に延伸する同時二軸延伸する方法、さらに同時二軸延伸する際の駆動方法としてリニアモーターを用いる方法のほか、横・縦・縦延伸法、縦・横・縦延伸法、縦・縦・横延伸法など、同一方向に数回に分けて延伸する多段延伸方法を採用することができる。

【0193】

さらに、延伸終了後、フィルムの熱収縮率を低減させるために、（融点-50℃）～融点未満の温度で30秒以内、好ましくは10秒以内で熱固定処理を行い、0.5～10%の縦弛緩処理、横弛緩処理などを施すことが好ましい。

【0194】

得られた配向ポリエステルフィルムは、厚みが1μm以上1000μm以下が好ましく、より好ましくは5μm以上500μm以下、より好ましくは10μm以上200μm以下

下である。1 μm 未満では腰が無く取り扱いが困難である。また1000 μm を超えると硬すぎて取り扱いが困難である。

【0195】

また、接着性、離型性、制電性、赤外線吸収性、抗菌性、耐擦り傷性、などの各種機能を付与するために、配向ポリエステルフィルム表面にコーティング法により高分子樹脂を被覆してもよい。また、被覆層にのみ無機及び／又は有機粒子を含有させて、易滑高透明ポリエステルフィルムとしてもよい。さらに、無機蒸着層を設け酸素、水、オリゴマーなどの各種バリア機能を付与したり、スパッタリング法などで導電層を設け導電性を付与することもできる。また、配向ポリエステルフィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させるために、ポリエステルの重縮合工程で、無機及び有機塩粒子又は耐熱性高分子樹脂粒子を添加して、フィルム表面に凹凸を形成させてもよい。また、これらの粒子は無機・有機又は親水・疎水等の表面処理がされたもの、されていないもの、どちらを使っても良いが、例えば分散性を向上させる等の目的で、表面処理した粒子を用いる方が好ましいケースがある。

【0196】

無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウム、ソジウムカルシウムアルミシリケート等が挙げられる。

【0197】

有機塩粒子としては、蓚酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等が挙げられる。

【0198】

架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重縮合体が挙げられる。その他に、ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機粒子を用いても良い。

【0199】

上記不活性粒子を基材フィルムとなるポリエステル中に含有させる方法は、限定されないが、(a) ポリエステル構成成分であるジオール中で不活性粒子をスラリー状に分散処理し、該不活性粒子スラリーをポリエステルの重縮合反応系へ添加する方法、(b) ポリエステルフィルムの溶融押出し工程においてベント式二軸押出し機で、溶融ポリエステル樹脂に分散処理した不活性粒子の水スラリーを添加する方法、(c) ポリエステル樹脂と不活性粒子を溶融状態で混練する方法 (d) ポリエステル樹脂と不活性粒子のマスターレジンに溶融状態で混練する方法などが例示される。

【0200】

重縮合反応系に添加する方法の場合、不活性粒子のジオールスラリーを、エステル化反応またはエステル交換反応前から重縮合反応開始前の溶融粘度の低い反応系に添加することが好ましい。また、不活性粒子のジオールスラリーを調整する際には、高圧分散機、ビーズミル、超音波分散などの物理的な分散処理を行うことが好ましい。さらに、分散処理したスラリーを安定化させるために、使用する粒子の種類に応じて適切な化学的な分散安定化処理を併用することが好ましい。

【0201】

分散安定化処理としては、例えば無機酸化物粒子や粒子表面にカルボキシル基を有する架橋高分子粒子などの場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物をスラリーに添加し、電気的な反発により粒子間の再凝集を抑制することができる。また、炭酸カルシウム粒子、ヒドロキシアパタイト粒子などの場合にはトリポリリン酸ナトリウムやトリポリリン酸カリウムをスラリー中に添加することが好ましい。

【0202】

また、不活性粒子のジオールスラリーをポリエステル为重縮合反応系へ添加する際、スラリーをジオールの沸点近くまで加熱処理すること、重縮合反応系へ添加した際のヒートショック（スラリーと重縮合反応系との温度差）を小さくすることができるため、粒子の分散性の点で好ましい。

【0203】

これらの添加剤は、ポリエステルの重縮合時もしくは重縮合後、あるいはポリエステルフィルムの製膜後の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステルフィルムの要求性能に応じてそれぞれ異なる。

【0204】

また、本発明のポリエステルは熱安定性に優れるため、例えば、本ポリエステルを用いてフィルムなどを作成する際、延伸工程で生ずるフィルムの耳の部分や規格外のフィルムを溶融して再利用するのに適している。

【0205】

本発明の配向ポリエステルフィルムは、好ましくは帯電防止性フィルム、易接着性フィルム、カード用、ダミー缶用、農業用、建材用、化粧材用、壁紙用、OHPフィルム用、印刷用、インクジェット記録用、昇華転写記録用、レーザービームプリンタ記録用、電子写真記録用、熱転写記録用、感熱転写記録用、プリント基板配線用、メンブレンスイッチ用、プラズマディスプレイ用、タッチパネル用、マスキングフィルム用、写真製版用、レントゲンフィルム用、写真ネガフィルム用、位相差フィルム用、偏光フィルム用、偏光膜保護（TAC）用、プロテクトフィルム用、感光性樹脂フィルム用、視野拡大フィルム用、拡散シート用、反射フィルム用、反射防止フィルム用、導電性フィルム用、セパレータ用、紫外線防止用、バックグランドテープ用などに用いられる。

【0206】

帯電防止用フィルムとしては、例えば特許第2952677号公報、特開平6-184337号公報に記載の技術を用いることができる。易接着性フィルムとしては、例えば特公平07-108563、特開平10-235820、特開平11-323271号公報に、カード用としては例えば特開平10-171956、特開平11-010815号公報に記載の技術を本発明のフィルムに適用できる。ダミー缶用としては例えば特開平10-101103号公報に記載のシート状筒体の替わりに、本発明のフィルム上に意匠を印刷し筒状、半筒状にしたものを用いることができる。建材用、建材用化粧版、化粧材用としては、例えば特開平05-200927号公報に記載の基材シート、特開平07-314630号公報に記載の透明シートとして本発明のフィルムを用いることができる。OHP用（オーバーヘッドプロジェクタ用）としては特開平06-297831号公報に記載の透明樹脂シート、特開平08-305065号公報に記載の透明高分子合成樹脂フィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。インクジェット記録用としては、例えば特開平05-032037号公報に記載の透明基材として本発明のフィルムを用いることができる。昇華転写記録用としては例えば特開2000-025349号公報に記載の透明なフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。レーザービームプリンタ用、電子写真記録用としては例えば特開平05-088400号公報に記載のプラスチックフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。熱転写記録用としては例えば特開平07-032754

号公報に感熱記録用としては特開平11-034503号公報にそれぞれ記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。プリント基板用としては例えば特開平06-326453号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。メンブレンスイッチ用としては例えば特開平05-234459号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。光学フィルタ（熱線フィルタ、プラズマディスプレイ用）としては、例えば特開平11-231126号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。透明導電性フィルム、タッチパネル用としては例えば特開平11-224539号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。マスキングフィルム用としては、例えば特開平05-273737号公報に記載の方法

で本発明のフィルムを用いることができる。写真製版用としては例えば特開平05-057844号公報に記載の方法で本発明のフィルムを用いることができる。写真用ネガフィルムとしては例えば特開平06-167768号公報の段落番号(0123)に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。位相差フィルム用としては例えば特開2000-162419号公報に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。セパレータ用としては、例えば特開平11-209711号公報の段落番号(0012)に記載のフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。紫外線防止用としては例えば特開平10-329291号公報に記載のポリエステルフィルムとして本発明のフィルムを用いることができる。農業用フィルムとしては、特開平10-166534号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明のフィルムを適用することにより得ることができる。粘着シートとしては例えば特開平06-122856号公報に記載のポリエチレンテレフタレートフィルムに本発明の配向ポリエステルフィルムを適用することにより得られる。

【実施例】

【0207】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、評価法は以下の方法で実施した。

【0208】

1、オリゴマーの酸価AVoの測定

オリゴマーを乾燥に呈することなくハンディミル(粉碎器)にて粉碎した。試料1.00gを精秤し、ピリジン20mlを加えた。沸石を数粒加え、15分間煮沸還流し溶解させた。煮沸還流後直ちに、10mlの純水を添加し、室温まで放冷した。フェノールフタレインを指示薬としてN/10-NaOHで滴定した。試料を入れずにブランクも同じ作業を行う。なお、オリゴマーがピリジンに溶解しない場合は、ベンジルアルコール中で行った。下記式に従って、AVo(eq/ton)を算出する。

$$AVo = (A - B) \times 0.1 \times f \times 1000 / W$$

(A=滴定数(ml), B=ブランクの滴定数(ml), f=N/10-NaOHのファクター, W=試料の重さ(g))

【0209】

2、オリゴマーの水酸価OHVoの測定

オリゴマーを乾燥に呈することなくハンディミル(粉碎器)にて粉碎した。試料0.50gを精秤し、アセチル化剤(無水酢酸ピリジン溶液0.5モル/L)10mlを加え、95℃以上の水槽に90分間浸漬した。水槽から取り出した直後、純水10mlを添加し室温まで放冷した。フェノールフタレインを指示薬としてN/5-NaOH-CH₃OH溶液で滴定した。試料を入れずにブランクも同じ作業を行う。なお事前に、N/10-塩酸20mlをフェノールフタレインを指示薬としてN/5-NaOH-CH₃OH溶液で滴定し、該溶液のファクター(F)を下記式に従い求めておく。

$$F = 0.1 \times f \times 20 / a$$

(f=N/10-塩酸のファクター, a=滴定数(ml))

下記式に従って、OHVo(eq/ton)を算出する。

$$OHVo = \{ (B - A) \times F \times 1000 / W \} + AVo$$

(A=滴定数(ml), B=ブランクの滴定数(ml), F=N/5-NaOH-CH₃OH溶液のファクター, W=試料の重さ(g))

【0210】

3、アルミニウム化合物の水に対する不溶分量測定法

200rpmで攪拌した室温の純水1500mlにアルミニウム化合物30gを添加し、室温で6時間攪拌を続ける。引き続き液温を95℃に加温し、同温度で更に3時間攪拌を続行しアルミニウム化合物を溶解させた。得られた溶液を室温になるまで放冷し、孔径0.2μmのセルロースアセテート製のメンブレンフィルター(Advantec社製セ

ルロースアセテートタイプメンブレンフィルター、品名：C020A047A)で濾過し、50mlの純水で洗浄した。得られた不溶分を濾過したフィルターを60℃の真空乾燥器で12時間乾燥し不溶分重量(W)を求めた。アルミニウム化合物の水に対する不溶分量は下記式で算出した。アルミニウム化合物が水溶液の場合は、水溶液の一部を採取し、該水溶液を蒸発乾固することにより水溶液中の固形分を測定し、該固形分をアルミニウム化合物重量として水溶液中のアルミニウム化合物濃度を求め、水溶液中のアルミニウム化合物量が30gとなる量の水溶液を濾過することにより求めた。該水溶液の場合は、水溶液中のアルミニウム化合物濃度が2質量%より濃い場合は、2質量%になるように純水を加えアルミニウム希釈して濾過を行った。該希釈は上記の固形アルミニウム化合物の溶解と同じ条件で行った。なお、上記操作はクリーンベンチ中で実施した。

$$\text{不溶分量 (ppm)} = [W (\text{mg}) / 30000 (\text{mg})] \times 10^6$$

【0211】

4、固有粘度 (IV) の測定

フェノール/テトラクロロエタン (60:40、重量比) 混合溶媒を用いて、30℃で測定した。

【0212】

5、色調

ポリエステル樹脂チップ (長さ約3mm、直径約2mm) を用い、色差計 (東京電色社製: モデルND-1001DP) を使用してハンターのL値およびb値を測定した。

【0213】

6、ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物評価法

溶融重縮合上りのポリエステルペレット30gおよびバラクロロフェノール/テトラクロロエタン (3/1:重量比) 混合溶液300mlを攪拌機付き丸底フラスコに投入し、該ペレットを混合溶液に100~105℃、2時間で攪拌・溶解した。該溶液を室温になるまで放冷し、直径47mm/孔径1.0μmのポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルター (Advantec社製PTFEメンブレンフィルター、品名: T100A047A) を用い、全量を0.15MPaの加圧下で異物を濾別した。有効濾過直径は37.5mmとした。濾過終了後、引き続き300mlのクロロホルムを用い洗浄し、次いで、30℃で一昼夜減圧乾燥した。該メンブレンフィルターの濾過面を走査型蛍光X線分析装置 (RIGAKU社製、ZSX100e、Rh管球4.0kW) でアルミニウム元素量を定量した。定量はメンブレンフィルターの中心部直径30mmの部分について行った。なお、該蛍光X線分析法の検量線はアルミニウム元素含有量が既知のポリエチレンテレフタレート樹脂を用いて求め、見掛けのアルミニウム元素量をppmで表示した。測定はX線出力50kV-70mAで分光結晶としてペンタエリスリトール、検出器としてPC (プロポーショナルカウンター) を用い、PHA (波高分析器) 100-300の条件でA1-Kα線強度を測定することにより実施した。検量線用ポリエチレンテレフタレート樹脂中のアルミニウム元素量は、高周波誘導結合プラズマ発光分析法で定量した。

【0214】

7、一軸延伸フィルムのヘイズ値

ポリエステル樹脂を真空下、130℃で12時間乾燥し、ヒートプレス法で1000±100μmのシートを作成。ヒートプレス温度、圧力および時間はそれぞれ320℃、100kg/cm²Gおよび3秒とした。プレス後シートは水中に投入し急冷却した。得られたシートをバッチ式延伸機 (T. M. LONG CO., INC製、FILM STRETCHER) で3.5倍に一軸延伸し300±20μmの一軸延伸フィルムを得た。延伸温度はブロー温度95℃/プレート温度100℃とした。また、延伸速度は1.5万%/分で行った。得られた一軸延伸フィルムのヘイズをJIS-K7136に準拠し、ヘイズメータ (日本電色工業株式会社製、300A) を用いて測定した。なお、測定は5回行い、その平均値を求めた。ヘイズ値はフィルム厚み300μmの換算値で表示した。

【0215】

実施例 1

(1) 重縮合触媒溶液の調製

(リン化合物のエチレングリコール溶液の調製)

窒素導入管、冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、エチレングリコール 2.0 リットルを加えた後、窒素雰囲気下 200 rpm で攪拌しながら、リン化合物として (化 39) で表される Irganox 1222 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製) の 200 g を加えた。さらに 2.0 リットルのエチレングリコールを追加した後、ジャケット温度の設定を 196℃ に変更して昇温して、内温が 185℃ 以上になった時点から 60 分間還流下で攪拌した。その後加熱を止め、直ちに溶液を熱源から取り去り、窒素雰囲気下を保ったまま、30 分以内に 120℃ 以下まで冷却した。得られた溶液中の Irganox 1222 のモル分率は 40%、 Irganox 1222 から構造変化した化合物のモル分率は 60% であった。

(アルミニウム化合物の水溶液の調製)

冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、純水 5.0 リットルを加えた後、200 rpm で攪拌しながら、上記評価法で評価した水に対する不溶分量が 600 ppm の塩基性酢酸アルミニウム 200 g を純水とのスラリーとして加えた。さらに全体として 10.0 リットルとなるよう純水を追加して常温常圧で 12 時間攪拌した。その後、ジャケット温度の設定を 100.5℃ に変更して昇温して、内温が 95℃ 以上になった時点から 3 時間還流下で攪拌した。攪拌を止め、室温まで放冷し水溶液を得た。

(アルミニウム化合物の水/エチレングリコール混合溶液の調製)

前記アルミニウム化合物の水溶液に対し、該水溶液/エチレングリコール = 2/3 (体積比) となるようにエチレングリコールを添加し十分に混合して、アルミニウム化合物の水/エチレングリコール混合溶液を得た。

【0216】

(ポリエステルの重縮合)

高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールから常法に従って製造したビス (2-ヒドロキシエチル) テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として上記方法で調製した塩基性酢酸アルミニウムの水/エチレングリコール混合溶液とリン化合物のエチレングリコール溶液をそれぞれ別個の供給口より、ポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.021 mol% およびリン原子として 0.028 mol% になるように加えて、窒素雰囲気下、常圧にて 245℃ で 15 分間攪拌した。次いで 55 分間を要して 275℃ まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 66.5 Pa (0.5 Torr) としてさらに 275℃、66.5 Pa で 130 分間重縮合反応を行った。得られた PET の特性を表 1 に示す。

【0217】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
アルミニウム化合物の水に対する不溶分量 (ppm)	600	150	3000
IV (dl g^{-1})	0.58	0.60	0.57
色調 (L 値)	65.1	65.2	64.5
色調 (b 値)	3.3	3.4	3.5
ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物 (ppm)	810	350	6800
一軸延伸フィルムのヘイズ値 (%)	0.8	0.6	3.5

【0218】

比較例 1

実施例 1 の方法において、塩基性酢酸アルミニウムとして上記評価法で評価した水に対する不溶分量が 3000 ppm のものに変更する以外は、実施例 1 と同様の方法で比較例

1のPETを得た。得られたPETの特性を表1に示す。

【0219】

実施例2

上記評価法で評価した水に対する不溶分量が150ppmの塩基性酢酸アルミニウム水溶液をアルミニウム化合物原料として用いて、実施例1に記載の方法に準じてアルミニウム化合物の溶液を調製する以外は、実施例1と同様の方法で実施例2のPETを得た。得られたPETの特性を表1に示す。

【0220】

実施例3

(乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液の調製)

水に対する不溶分量が1010ppmの乳酸アルミニウムを用いて67g/lの水溶液を常温で調製した。得られた乳酸アルミニウムの水溶液にエチレングリコールを加え、約100℃で加熱することで水を留去し、約29g/lのエチレングリコール溶液を得た。

(ポリエステルの重縮合)

アルミニウム化合物として、上記の乳酸アルミニウムのエチレングリコール溶液を用いる以外は、実施例1と同様の方法で実施例3のPETを得た。得られたPETの特性を表2に示す。

【0221】

【表2】

	実施例3	比較例2
アルミニウム化合物の水に対する不溶分量 (ppm)	1010	1700
IV (dl g ⁻¹)	0.61	0.61
色調 (L値)	66.0	66.0
色調 (b値)	3.8	3.9
ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物 (ppm)	1300	5800
一軸延伸フィルムのヘイズ値 (%)	1.1	3.0

【0222】

比較例2

実施例3において、アルミニウム化合物として水に対する不溶分量が1700ppmの乳酸アルミニウムを用いる以外は、実施例3と同様の方法で比較例2のPETを得た。得られたPETの特性を表2に示す。

【0223】

実施例4、5および比較例3、4

(アルミニウム化合物の水溶液)

冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、純水5.0リットルを加えた後、200rpmで攪拌しながら、上記評価法で評価した水に対する不溶分量が2600ppmである塩基性酢酸アルミニウムの200gを純水とのスラリーとして加えた。さらに全体として10.0リットルとなるよう純水を追加して常温常圧で12時間攪拌した。その後、ジャケット温度の設定を100.5℃に変更して昇温し、内温が95℃以上になった時点から3時間還流下で攪拌した。攪拌を止め、室温まで放冷した。

(アルミニウム化合物の水/エチレングリコール混合溶液)

前記アルミニウム化合物の水溶液に対し、該水溶液/エチレングリコール=2/3 (体積比)となるようにエチレングリコールを添加し十分に混合して、アルミニウム化合物の水/エチレングリコール混合溶液を得た。

(エステル化反応および重縮合)

攪拌機付き2リッターステンレス製オートクレーブにPETボトルの化学回収で得られた高純度BHE Tと高純度テレフタル酸を仕込んでエステル化反応を実施した。エステル化反応は255℃で行った。高純度BHE Tと高純度テレフタル酸の仕込み比を調整しポ

リエステルオリゴマーを得た。該オリゴマーに上記方法で調製したアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液をポリエステルオリゴマー中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.021モル%となるように添加した後、最終生成オリゴマーの酸価AVoが300～950eq/tonでオリゴマーの全末端基に対するOHV%が65±5%になるように、さらに高純度BHETあるいは高純度テレフタル酸を追加添加し255℃で再エステル化反応を実施した。得られたエステル化反応生成物に実施例1において調製したリン化合物のエチレングリコール溶液をポリエステルオリゴマー中の酸成分に対してリン原子として0.028モル%を添加し、同温度で10分間攪拌した。次いで、重縮合系の温度を順次上昇し、圧力を順次低下させ最終的に280℃、13.3Pa(0.1Torr)で重縮合を実施しポリエチレンテレフタレートを得た。アルミニウム化合物添加時のポリエステルオリゴマーの酸価AVo、水酸基価OHVoおよび得られたポリエチレンテレフタレートの特性値を表3に示す。

【0224】

【表3】

	実施例 4	実施例 5	比較例 3	比較例 4
アルミニウム化合物添加時のオリゴマー特性				
酸価AVo (eq/ton)	3250	4050	834	743
水酸基価OHVo (eq/ton)	1480	1250	1038	1192
IV (dl g ⁻¹)	0.60	0.59	0.59	0.60
色調 (L 値)	57.0	56.8	57.4	57.1
色調 (b 値)	0.1	0.1	0.0	0.02
ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物 (ppm)	650	600	4100	6020
一軸延伸フィルムのヘイズ値 (%)	0.8	0.7	2.3	3.1

【0225】

実施例 6 および比較例 5

実施例 1～5 および比較例 1～4 で得られたPETを上記評価法で記載した方法により一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムのヘイズ値を表1および2に示す。

【0226】

実施例 1～5 のPETは重縮合触媒起因の異物の生成が少なく、該PETを用いて得た一軸延伸フィルムはヘイズが低く透明性の優れたものであった。一方、比較例 1～4 で得られたPETは重縮合触媒起因の異物が多く、該PETで得られた一軸延伸フィルムはヘイズが高く透明性の劣ったものであった。従って、実施例 1～5 で得られたPETは透明性の高い成型体を得られ成型体としても高品質であった。

【産業上の利用可能性】

【0227】

本発明によるポリエステルは、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分としたアルミニウム化合物とリン化合物とからなる重縮合触媒で得たポリエステルであり、該重縮合触媒系で得られたポリエステルの特徴である色調や耐熱性等の各種安定性を有するうえに、該重縮合触媒の主金属元素であるアルミニウム起因のポリエステルに対して不溶性の異物が少ないという特徴を有している。従って、本発明のポリエステルは、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用、磁気テープ用および光学用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において好適に使用することができる。特に、本発明のポリエステルは重縮合触媒起因の異物含有量が少ないという特徴を有しているので超微細繊維、光学用の高透明なフィルムあるいは超高透明な成型体等の分野においてその特徴を発揮することができ、産業界に寄与することが大である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とするアルミニウム化合物とリン化合物とからなる重縮合触媒で得たポリエステルに関して、該重縮合触媒の主金属元素であるアルミニウム起因のポリエステルに対して不溶性の異物が少なく、超微細繊維、光学用の高透明なフィルムあるいは超高透明な成型体等の分野においてその特徴を発揮することができるポリエステル、ポリエステル製品を提供すること。

【解決手段】 アルミニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種からなる重縮合触媒の存在下で製造したポリエステルにおいて、本文中で記載した方法で定量されるポリエステルに不溶なアルミニウム系異物が 3 5 0 0 p p m 以下であることを特徴とするポリエステル。また、その成型体。

特願 2 0 0 4 - 0 9 2 3 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社